



優先権	第一出の国名	第一出の出願日	出願番号
主 張	フランス国	1970年12月20日	第247287号
		19 年 月 日	第 号
		19 年 月 日	第 号

(Y2,000)

特 許 願 (特許法第38条にただし書
の規定による特許出願)

特許庁長官 殿

昭和46年12月27日

1. 発明の名称

塩化ビニルを主成分とする低分子量の
テロマーおよびコテロマーの製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 / /

3. 発 明 者

居 所 フランス国ヌイリイ シュール セーヌ、
ブールバール ピクトル ユーゴー 37
氏 名 エミール、トレピヨン (ほか 名)

4. 特許出願人

住 所 フランス国ヌイリイ シュール セーヌ、
ブールバール デュ シヤトー 67
名 称 プロデュイ、シミタ、ペンネー、サン、
ゴーパン

(代表者) ギー、ルコルディエ

国 籍 フランス国

5. 代 理 人

居 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビルディング 331

氏 名 (3114)弁理士 浅 村 成 久 (ほか 3 名)

方 式 審 査

47 003866

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニルを主成分とする低分子量のテロマー
およびコテロマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) タキソゲンおよび移動性のハロゲンを有するハロゲン化有機誘導体の少くとも1つの混合物を、鉄および銅からなる群より選ばれた金属およびタキソゲンとハロゲン化有機誘導体との混合物に少くとも部分的に混和しうる極性溶媒の存在下で、加熱することからなる、少くとも30%が塩化ビニルであるタキソゲン50以下を含有するテロマーおよびコテロマーの製造方法。

(2) ハロゲン化有機誘導体がメタンおよびエタンの塩素化、臭素化、クロロ臭素化、クロロフッ素化、ブromoフッ素化およびクロロブromoフッ素化誘導体、イソブチルプロマイド、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸のエステル、ペンジルクロライド、および芳香族スルホン酸の塩化物からなる群より選ばれる特許請求の範囲(1)による方法。

② 特願昭47-3866

① 特開昭47-14108

④ 公開昭47.(1972) 8 4 (全 6 頁)

審査請求 無

① 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6785 43
6947 45
6947 45
6653 45
2100 41

16 B21
26(3)B12
26(3)B121
26(3)A4
13(9)G2

(8) タキソゲンと金属とのモル比が2000~20の範囲にある特許請求の範囲(1)あるいは(2)による方法。

(4) 上記のモル比が1000~75の範囲にある特許請求の範囲(8)による方法。

(5) タキソゲンとハロゲン化有機誘導体のモル比が0.5~300の範囲にある特許請求の範囲(1)~(4)のいずれかによる方法。

(6) 溶媒がアルコールおよびアセトニトリルからなる群より選ばれる特許請求の範囲(1)~(5)のいずれかによる方法。

(7) タキソゲンと溶媒とのモル比が20~2の範囲にある特許請求の範囲(1)~(6)のいずれかによる方法。

(8) 溶媒がイソプロパノールである特許請求の範囲(6)あるいは(7)による方法。

(9) 特許請求の範囲(1)に請求したような、実質的には以下に記述するようなテロマーおよびコテロマーの製造方法。

(10) 特許請求の範囲(1)に請求したような、実質的

には実施例1~9のいずれかを参照にして記述されるようなテロマーおよびコテロマーの製造方法。
 10 この特許請求の範囲が、上記の特許請求の範囲のいずれかの範囲内にあるか、または同様の発明に関するものであるかにはかかわりなく、ここで記述する何らかの新しい化合物、組成物、方法あるいは製品。

3 発明の詳細な説明

この発明は塩化ビニルを主成分とする低分子量のテロマーおよびコテロマーの製造方法に関するものである。

塩化ビニルおよび(あるいは)塩化ビニリデンおよび非塩素化ビニル基含有単量体の混合物を、テロゲンとしてのクロロホルムあるいは四塩化炭素と酸素あるいは酸素二酸化化合物の存在下で、コテロマー化する方法が従来提案されている。この方法は、揮発性あるいは重質生成物の形成を避ける点で初期の方法より有利であるが、コテロマーの製造に限定され、さらに多くの場合に、コテロマーの混合物が得られ、テロマー化の割合が一般

3

なる群より選ばれた金属およびタキソージェンとハロゲン化有機誘導体との混合物に少なくとも部分的に混和しうる極性溶媒の存在下で、加熱することから精造される。

テロゲンを構成し、この発明の方法に使用可能な有機ハロゲン化誘導体は、メタンおよびエタンの塩素化、臭素化、クロロ臭素化、クロロフッ素化、ブromoフッ素化、およびクロロブromoフッ素化誘導体、イソプロチルプロマイド、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸のエステル、ペンジルクロライドおよび芳香族スルホン酸の塩化物からなる群より選ばれる。

なるべくは、タキソージェンとテロゲンとのモル比は0.5~300の範囲にある。

得られるテロマーおよびコテロマー中に要求される連結単位の数が大きいほど、タキソージェンとテロゲンとのモル比は高くなる。

タキソージェンと金属とのモル比は2000~20の範囲内にあることが有利であり、なるべくは1000~75である。金属は相対的に大きい

に低炭である。この方法のホモテロマーへの応用は主として揮発性生成物を生じる。さらに加えて、通常に普通使用される還元剤がコテロマーを汚染し、その後この還元剤を除去するのは困難である。

テロゲンはテロマー分子鎖の末端を供給するハロゲン化有機誘導体を意味し、タキソージェンはテロマー分子鎖の連結単位を供給する不飽和化合物、言い換えれば、単量体を意味する。タキソージェンはその意味の中に、コテロマー化の可能な2種の異なった単量体を含み、この明細書では、単量体という用語は塩化ビニルあるいは塩化ビニルとコテロマー化の可能なその他の単量体を示すのに使用され、共単量体は、塩化ビニルとその他の単量体を区別する必要がある場合に、使用される。

この発明によると、少なくとも30%が塩化ビニルであるタキソージェン50以下を含有するテロマーおよびコテロマーの製造方法は、タキソージェンおよび移動性ハロゲンを有するハロゲン化有機誘導体の少なくとも1つの混合物を、鉄および銅から

4

表面積を持つことが望ましく、なるべくは、ひきくず(turning)あるいは40~800ミクロンの粒子からなる粉末がこの発明の方法に使用するのに著しく好適である。

タキソージェンと溶媒とのモル比は20~2の範囲にあることが望ましい。

好ましい溶媒はアルコール、とくにイソプロパノール、およびアセトニトリルである。極性溶媒に対する炭化水素の置換は、使用するタキソージェンによつて異なるが、収率を減少あるいは抵消しにする。反応混合物に溶媒が存在しない場合にも、このことは同様である。水分の存在は、もし少量でも存在する場合には収率を減じるので、避けるのが望ましい。

この発明の方法に使用しうる、塩化ビニル以外の単量体である共単量体は、エチレン二重結合を有するものである。したがつて、広範囲にわたる共単量体の使用が可能であり、収率は選んだ共単量体の反応性によつて変化する。たとえば、マレイン酸塩は低収率を与えるが、他方、塩化ビニル

5

は単独で、またはスチレンとともに、100%近くの収率でクロマー化する。

この発明による方法を実施する際には、反応混合物の成分をオートクレープ中にどのような順序でも導入することができ、このオートクレープは、オートクレープの罐の上での金属の分解を避けるための処置をほどこした反応器であり、また、この理由のために、オートクレープがすでに攪拌された液体を含む時点で、金属を導入するのが望ましい。とくに反応性共単量体が使用される場合には、このものは他の成分の後に徐々に導入される。

オートクレープ内にかける圧力は使用する単量体に依存して決められるが、普通には1〜20バールである。

反応温度は使用する単量体の反応性および揮発性に依存して決められるが、すべての場合に、60℃〜200℃の範囲内にある。

なるべくは、何らかの汚損を阻止するためにガラス物質、またはタンタルあるいは鍍のメッキによる内部塗装をおこなったオートクレープには、

7

外部ケースに加熱油を循環することによつて、95℃に加熱した。オートクレープ内に確立された最初の圧力は12.5バールであつた。温度が98℃に達した時に、発熱反応が生じた。循環油の温度を温度調節装置で調節することによつて、この温度を5時間90℃〜95℃に保つた。この時間の終了時には圧力は5バールに低下した。冷却後に、得られた混合物を等容量の塩化メチレンで希釈し、ついでろ過して微量の固体重合体を除去した。

このろ液を5重量%の塩化水素酸の水溶液中で、鉄塩の完全な除去が得られるまで洗い、ついで水での洗浄をおこなひ、さらに重炭酸ナトリウムの5%溶液で洗つた。大体において最初の混合物の未反応成分からなる揮発性生成物を、0.1 mm Hgの圧力下で、徐々に110℃まで加熱した回転式蒸留器中で除去した。ここに、66.3%の塩素を含有する粘性の高い透明な黄色液体80.4gが得られた。トノメトリー (Tonometry) によつて測定した数平均分子量は580であり、以下の化学

反応混合物の全体を混合し、とくに固体 (金属) 相を液体相の全体に接触させるのに十分に効果的な攪拌機を取り付ける必要がある。

使用する単量体の混合物の組成を変えることによつて、各種の重合体と適合しうるコチロマーを得ることが可能である。クロマーおよびコチロマーによつて導入されたかなりの比率の塩素は、これらが加えられたプラスチック物質の燃焼を遅延あるいは阻止する効果を持つ。

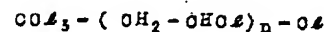
この発明による方法を明確に理解するために、以下の実施例を示して、この方法がいかに実行されるかを説明する。

実施例 1

ガラスで内張りし、内部攪拌機および液体が循環しうるような外部ケースを取り付けたスチール製のオートクレープを用いた。このオートクレープに、四塩化炭素385g、イソプロパノール190g、鉄粉 (比表面積0.1 m²/g、98%の鉄を含有) 2.4g、および液体塩化ビニル772gを連続的に導入した。混合物を攪拌しながら、

8

式のクロマーに相当する、



(式中、nは7に近い値である)

実施例 2

実施例1のオートクレープを使用し、混合物がイソプロパノールを含有しないという唯一の違いを除いては同様の混合物を導入した。13バールの圧力を15時間、95℃の温度で保ち、ここでは塩化ビニルが重合していないことが示された。ついで、イソプロパノール190gを導入ポンプを用いて導入した。ただちに発熱がおこり、温度は135℃に上昇した。ついで30分後に再び95℃に下がり、ここでの圧力は7バールであつた。4時間半加熱をつづけた。この時間の終了時には圧力は4.5バールに落ちた。

実施例1に記述した分離および精製工程の後に、実施例1に記載のものと同様のクロマー825gが回収された。

実施例 3

イソプロパノール 60 g のみおよび四塩化炭素 77 g を用い、その他の成分は実施例 1 と同一の分量で用いて、実施例 1 に記載のものと同様の実験を、同じ装置を用いて、おこなった。加熱は 110℃ で 4 時間おこなった。

61% の塩素を含有し、平均分子量 1350 を持つペースト状物質 557 g が得られた。この実施例はハロゲンと単量体との比較を促えることによる分子量の調節の可能性を示している。

実施例 4

ホウケイ酸ガラス製の管 7 個の各々に、-70℃ で、四塩化炭素 8.5 g、鉄粉 0.1 g および塩化ビニル 17.3 g を導入した。これらの混合物各々に、以下の水分を含まない化合物、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチル-2-ヘキサノール、アセトニトリルおよびヘプタンのうちの 1 種 4.2 g を加えた。

純粋な乾燥塩素で満気することによって管から空気を除去した後、これらを封管した。各々の管の内部容量は約 60 cm³ であつた。この管をこ

のものの自体よりわずかに大きい直径の空所で、管の軸に対して事実上水平および垂直である攪拌運動をアルミニウムのブロックに加えるような装置に固定したブロックの中に形成された空所に配置した。

以下の表 1 に示した温度で 10 時間後に、この管を -70℃ にまで冷却し、開き、ついで内容物に室温で実施例 1 に記載の冷却後の処理をおこなった。回収された生成物の収率は使用した溶媒によつて変化するが、塩素含有率はほとんど均一であつた。これらの実験の結果を表 1 に示す。非極性溶媒（ヘプタン）を使用した場合の収率ゼロに注目する必要があるだろう。

11

溶媒	反応温度 (℃)	得られたクロマーの重量 (g)	20℃での物理的状態	塩素含有率 (重量%)
エタノール	95	8.5	粘性液体	67.8
メタノール	95	5.6	液体	—
イソプロパノール	95	12.3	液体	67.9
エチル-2-ヘキサノール	100	8.3	粘性液体	69.0
アセトニトリル	95	12.9	粘性液体 (7.3 g ペースト + 5.6 g メタノール)	—
ヘプタン	95	0	—	—

12

実施例 5

この実施例は比較のために示され、成分混合物中の水分の存在の不利な影響を説明する。

実施例 4 に使用した種々の有機溶媒のかわりに同量のイソプロパノール-水混合物を用いて、実施例 4 に記載のように実験をおこなった。

各々の実験の反応温度は 95℃ であつた。

これらの混合物から得られたクロマーの重量を以下の表 2 に示す。

表 2

水とイソプロパノールとの混合物中の水の重量%	得られたクロマーの重量	
	CCl ₄ に可溶の液体	CCl ₄ に不溶の固体
0.0	12.5	1.1
0.9	5.3	2.3
5.6	4.8	6.1
25.0	0	1.3

表 2 からわかるように、水は少量でさえ全収率を低下させ、重質生成物の相対的比率を増大させ

る。

実施例 6

この実施例は、塩化ビニル (V.C.) とともに異なる共単量体を用いる場合の影響を説明するために示すものである。

異なる共単量体での実験は、実施例 1 に記載のものと同様のオートクレープ中でおこなわれた。反応混合物の成分は各実験の開始時にすべて導入したが、あまりにも反応性の強い共単量体は除外し、このものは他の成分が混合された後に送込ポンプを用いてオートクレープ中に徐々に注入した。したがって、塩化ビニリデンは 5.8 cm³/時間の速度で、スチレンは 5.5 g/時間の速度で導入された。各々の場合に、反応生成物を、実施例 1 に記載のように回収し、精製した。実験の条件および結果を以下の表 3 に示す。

四塩化炭素 385 g およびイソプロパノール 190 g を各々の実験に用いた。また鉄 4.8 g が加えられるが、例外的に、ナチルアクリレートでもつて実験をおこなう場合には、この分量を 1/2 に

減じた。ある場合に示した 2 つの温度は記録された両極限の温度である。示した圧力は反応の開始時および終了時のものである。

15

16

表 3

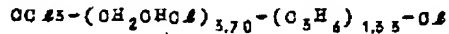
共単量体	単量体重量 (g)		反 応			得られたコテロマー			
	塩 化 ビニル	共単量体	温 度 (°C)	時 間 (時間)	圧 力 (バール)	重 量 (g)	Cl 含有率 (%)	分子量	状態と 外 観
塩化ビニリデン	723	90	95~103	5	12.3~7.8	632	70.7	416	粘性黄色液体
プロピレン	469	210	91~95	5	21.3~19	410	61.9	440	粘性透明黄色液体
ブテン-2	728	59	90	5	12 ~5.5	742	65.9	-	透明黄色液体
ナチル- アクリレート	435	389	95	5	-	-	24.8	990	非常に粘性の 黄色物質
ナチル- アクリレート	661	246	92	15	-	190	38.9	-	コハク色液体
スチレン	825	110	95	3	15~7	844	63.3	-	オレンジ色液体

17

-49-

BEST AVAILABLE COPY

コテロマー分子鎖の組成およびその長さは最初
の混合物中の成分の比率の関数である。たとえば、
プロピレンを用いた実験では共単量体の四塩化炭
素との比率は5であり、コテロマー化した単量体
の3/5が塩化ビニルである。このコテロマーの平
均的化学式は以下のとおりである。



アチルアクリレートでの最初の実験は同様の指
示を与えた。この実験で得られたコテロマー

$\text{CO}_2\text{H}-(\text{CH}_2\text{OHCO}_2)_{2.9}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_{5.2}-\text{OH}$ の塩素含
有率は実施例7の実験によつて得られたものと比
較しうる。

実施例7

この実験は触媒としての銅の効果を説明するも
のである。実施例1に記載のものと同様のオート
クレープを用いて、四塩化炭素1078g、イソ
プロパノール190g、銅粉(純度98.5%)
5g、および塩化ビニル455gを連続して導入
した。混合物を攪拌しながら、10時間95℃に

加熱した。圧力は最初9.1バールで、反応の終了
時には7バールに低下した。反応の生成物を冷却
し、ついで実施例1に記載のように精製した。非
常の粘性のある黄色液体の形の、65.2%の塩素
を含有するコテロマー174gが得られた。コテ
ロマー分子鎖の連結単位の数は、鉄の場合と同様
に、7であつたが、収率はそれほど高くなかつた。

実施例8

この実施例および実施例9は四塩化炭素以外の
テロゲンの使用を説明するために示す。

実施例1に記載のものと同様の装置を用いて、
ヘキサクロエタン592g、イソプロパノール
190g、鉄粉2.4gおよび塩化ビニル781g
を連続して導入した。このオートクレープを
105℃に12時間加熱した。冷却後、反応生成
物を実施例1に記載のように回収し、精製した。
塩素含有率69.8%の暗黄色液体231gが得ら
れた。

実施例9

実施例1に記載のものと同様の装置を用いて、

18

ベンジルククロライド164g、イソプロパノール
190g、塩化ビニル757gおよび鉄粉2.4g
を続けて導入した。このオートクレープを95℃
に15時間加熱した。冷却後、反応生成物を実施
例1に記載のように回収し、精製した。塩素含有
率54.7%の非常に粘性のある褐色液体76gが
得られた。

代理人 浅 村 成 久
外 3 名

19

6. 添付書類の目録

(1) 願 書 附 本	1 通	(4) 委任状及其の訳文	各 1 通
(2) 明 細 書	1 通	(5) 優先権証明書及其の訳文	各 1 通
(3) 図 面	1 通	(6) 代理人の署名	1 通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

(2) 代理人

(3) 代理人

居 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ング 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代表)
氏 名 (6669) 弁 理 士 浅 村 皓
居 所 同 所
氏 名 (8133) 弁 理 士 和 田 義 寛
居 所 同 所
氏 名 (6772) 弁 理 士 西 立 人